(19)日本国特許庁(JP)

7/02

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-293207

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C09J

識別記号

FΙ

C09J 7/02

Z

## 審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

(22)出顧日

特願平10-108750

平成10年(1998) 4月3日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府淡木市下穂積1丁目1番2号

10

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 中村 公一

大阪府炭木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(72)発明者 山本 浩史

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 加熱消失性粘着シート

### (57)【要約】

【課題】 再生目的の被着体に接着した粘着層やその支持基材を除去する必要なく、従って粘着層等を接着したまま被着体を溶融処理でき、しかもその際に粘着層成分等の炭化などにより回収材料の品質を低下させず、処理前の純度を高度に維持して再生できる粘着シートの開発。

【解決手段】 700℃以下かつ30分間以下の加熱処理による残渣が5重量%以下となる消失性を示す粘着層を少なくとも有することを特徴とする加熱消失性粘着シート。

【効果】 低温短時間の加熱処理で分解、ガス化するなどして良好な消失性を示し、タールやカーボン等の残渣を生じないか、その発生量が少なくて実質的に品質の低下原因となる残渣を発生せず、粘着シートを接着したまま再生目的の被着体を加熱処理するか、溶融処理して粘着シート成分を消失させうる。

# **BEST AVAILABLE COPY**

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 700℃以下かつ30分間以下の加熱処理による残渣が5重量%以下となる消失性を示す粘着層を少なくとも有することを特徴とする加熱消失性粘着シート。

【請求項2】 請求項1において、粘着層がポリプテン 又はポリメタクリル酸ラウリルを主成分とするものであ る加熱消失性粘着シート。

【請求項3】 請求項1又は2において、粘着層が、700℃以下かつ30分間以下の加熱処理による残渣が5 重量%以下となる消失性を示す支持基材の片面又は両面に付設されてなる加熱消失性粘着シート。

【請求項4】 請求項1~3において、400℃以下かつ15分間以下の加熱処理で残渣5重量%以下の消失性を示す加熱消失性粘着シート。

【請求項5】 請求項1~4において、溶融再生用の材料からなる物品に接着するためのものである加熱消失性 粘着シート。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の技術分野】本発明は、加熱による消失性に優れて、金属やガラス等の溶融再生用材料からなる物品の接着などに好適な加熱消失性粘着シートに関する。

#### [0002]

【従来の技術】地球環境の保全や資源の有効活用等の観点から、例えばテレビ用やパソコン用等のブラウン管の如く、金属やガラス等の溶融性材料からなる物品の廃棄物よりかかる材料を溶融回収して再生し、再利用することが試みられている。ちなみに前記のブラウン管では、それを形成するガラス材料やブラウン管防爆用の金属ベルトなどを回収してその再利用が試みられている。

【0003】従来、前記ブラウン管の再生方法としては、先ず真空ガラス管からなるブラウン管の爆縮防止を目的に、ブラウン管のパネル部の外周に防爆テープの巻回層を介して焼嵌めしたスチールベルト等からなる金属バンドを切断し、それを可及的に防爆テープと共に除去した後、ブラウン管上に残存する防爆テープの残骸を除去してそれをパネル部とファンネル部に分解し、カレット状に破砕して溶融させることにより再生ガラスを回収する方法が採られてきた。

【0004】しかしながら、前記の防爆処理された防爆テープは、ガラス等のクロスにポリエステルフィルム等をラミネートしてなる支持基材に粘着層を設けてブラウン管に強力に巻回接着した上より金属バンドを焼嵌めしたものであるため(特公昭63-24291号公報)、回収対象のブラウン管では金属バンドが防爆テープの溶融固化層を介してブラウン管に強固に固着した状態にある。

【0005】そのため、先ず金属バンドの除去が困難で その除去に多時間、多労力を要し、さらに金属バンドの50 除去後においてもブラウン管には、金属バンドの焼嵌めの祭にはみ出した防爆テープの溶融固化物が強固に付着していて、機械的な削取り処理や研磨処理等を要してその処理にも多時間、多労力を要する問題点があった。その結果、ブラウン管のリサイクルが実質的に進行していない現状である。

【0006】なお前記において、防爆テープの溶融固化物の除去が不充分であると、ブラウン管をパネル部とファンネル部に分解して溶融処理した際に、防爆テープの形成成分が炭化し、それが還元作用を示して得られるガラス材料の品質が低下する。ブラウン管のパネル部を形成する鉛ガラスには、特に高純度であることが要求されるため、かかる不純物の混入による品質低下は、パネル部形成用のガラス材料としての再生を不能にする。

#### [0007]

【発明の技術的課題】本発明は、再生目的の被着体に接着した粘着層やその支持基材を除去する必要なく、従って粘着層等を接着したまま被着体を溶融処理でき、しかもその際に粘着層成分等の炭化などにより回収材料の品質を低下させず、処理前の純度を高度に維持して再生することができる粘着シートの開発を課題とする。

#### [8000]

【課題の解決手段】本発明は、700℃以下かつ30分間以下の加熱処理による残渣が5重量%以下となる消失性を示す粘着層を少なくとも有することを特徴とする加熱消失性粘着シートを提供するものである。

### [0009]

【発明の効果】本発明の加熱消失性粘着シートは、低温短時間の加熱処理で分解、ガス化するなどして良好な消失性を示し、タールやカーボン等の残渣を生じないか、その発生量が少なくて実質的に品質の低下原因となる残渣を発生しない。その結果、粘着シートを接着したまま再生目的の被着体を加熱処理するか、溶融処理して粘着シート成分を消失させ、目的とする材料の純度を高度に維持した状態で回収して、再生することができる。従って粘着シートの削取り等の除去作業の必要を回避でき、目的とする材料の溶融回収作業を効率よく行うことができる。

【0010】また本発明の加熱消失性粘着シートによれば、前記の如く粘着シートを接着したまま被着体を処理できるため、組立て等の製造ラインでミスが生じた場合に、被着体を解体することなくサルベージ等の再生工程に供することができる利点などもある。ちなみに上記したブラウン管の防爆処理工程で金属バンドの位置ズレ等の接着ミスが生じた場合、従来では金属バンドを切断して除去したとしてもブラウン管に防爆テープの溶融固化物が残存し、その除去は上記の如く困難で、ブラウン管が傷付きやすい。ブラウン管が傷付くと応力集中で爆縮するおそれが生じ、実用には供せない。

【0011】しかし本発明では、粘着シートを接着した

まま処理できるため、ブラウン管を傷付けやすい削取り 作業の必要を回避でき、容易にブラウン管をサルベージ して再利用することができる。また接着ミスした金属ベルトを焼嵌時に準じ加熱下に膨脹させてブラウン管より 脱離して、それをブラウン管と共に加熱処理し粘着シートを消失させる方式や、接着ミスの金属ベルトを付着させたままブラウン管を加熱処理し粘着シートを消失させて金属ベルトとブラウン管を分離する方式などにより、ブラウン管に加えて金属ベルトも回収し、容易にサルベージして効率的に再利用することができる。

#### [0012]

【発明の実施形態】本発明の加熱消失性粘着シートは、700℃以下かつ30分間以下の加熱処理による残渣が5重量%以下となる消失性を示す粘着層を少なくとも有するものからなる。従って本発明の加熱消失性粘着シートは、粘着層のみの単層体からなるシートや、粘着層を支持基材の片面又は両面に有する複層体からなるシートなどの適宜なシート形態を有するものとして形成することができる。

【0013】粘着層は、700℃以下かつ30分間以下の加熱処理による残渣が5重量%以下となる消失性を示す適宜なポリマーをベースポリマーとする粘着性物質を用いて形成することができる。低温短時間の消失性などの点より好ましいベースポリマーは、熱分解温度が150~600℃、就中200~500℃、特に250~400℃であり、かかる加熱温度による30分間以下、就中3~20分間、特に5~15分間の加熱時間で、残渣が5重量%以下、就中3重量%以下、特に2重量%以下となる消失性を示すものである。

【0014】前記の加熱消失性を示すベースポリマーの 具体例としては、分子鎖中に一〇一〇一基を有するポリマー、ポリメチレンマロン酸ジメチルやポリメチレンマロン酸ジエチルやポリメチレンマロン酸ジプロピルの如きポリメチレンマロン酸ジエステル、ブチレン系ポリマー、ニトロセルロース系ポリマー、αーメチルスチレン系ポリマー、プロピレンカーボネート系ポリマー、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系ポリマー、ヒドラジド基含有モノマーとイソシアネート基含有モノマーの共重合体などがあげられる。

【0015】なお前記の分子鎖中に-O-O-基を有するポリマーは、例えば(メタ)アクリル酸アルキルエステル、側鎖にカルボン酸誘導基を有する(メタ)アクリル酸誘導体、スチレン、スチレン誘導体の如きモノマーを反応系に酸素ガスを供給しつつラジカル重合させて、分子鎖中に1個又は2個以上の-O-O-基をランダムに導入する方法などにより調製するごとができる。

【0016】またポリメチレンマロン酸ジエステルは、例えばエトキシメチレンマロン酸ジエステルをメタノールの如き溶媒中で二酸化白金等の触媒の存在下に水添処理して溶媒を除去し、加熱下にエトキシ基を脱離させ

て、得られたメチレンマロン酸ジエステルを精製して大 気中等の水分を介し重合させる方法などにより調製する ことができる。

【0017】さらにヒドラジド基含有モノマーとイソシアネート基含有モノマーの共重合体は、例えばアジピン酸ジヒドラジドやイソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドやドデカン二酸ジヒドラジド、1,3ービス(ヒドラジノカルボエチル)ー5ーイソプロピルヒダントインやエイコサン二酸ジヒドラジド、7,11ーオクタデカジエンー1,18ージカルボヒドラジドの如きジヒドラジド類と、ヘキサメチレンジイソシアネートやトリレンジイソシアネート、メチレンービス(4ーフェニルイソシアネート)やキシリレンジイソシアネート、3ーイソシアネートメチルー3,5,5ートリメチルシクロヘキシルイソシアネートの如きジイソシアネート類を重付加重合させる方法などにより調製することができる。

【0018】粘着層を形成するための粘着性物質は、前記のポリマーに必要に応じジブチルフタレートやジオクチルフタレートの如き可塑剤、キシレンオイルやテルペンオイル、パラフィンやワックスの如き軟化剤などを配合して常温での剪断弾性率が $10^5 \sim 10^6 dyne/cm^2$ 程度となるように調製することにより得ることができる。また常温での剪断弾性率が $10^8 dyne/cm^2$ 以上で100 ℃での剪断弾性率が $10^5 \sim 10^6 dyne/cm^2$ 程度となるように調製した場合には、熱賦活性の粘着層、すなわち加熱により粘着性を発現する粘着層を得ることができる。

【0019】前記の剪断弾性率を達成する点よりポリマーの好ましい重量平均分子量は、500万以下、就中10万~400万、特に20万~300万である。粘着層のベースポリマーには、1種又は2種以上のポリマーを併用してよい。加熱消失性などの点より粘着層のベースポリマーに特に好ましく用いうるポリマーは、ポリイソブチレン等のブテン系ポリマー、メタクリル酸ブチルやメタクリル酸オクチルやメタクリル酸ラウリル等のガラス転移温度が30℃以下、就中-20℃のメタクリル酸エステルを主成分とするメタクリル酸系ポリマーである。

【0020】粘着層の形成は、例えばベースポリマー等の配合成分を必要に応じトルエンや酢酸エチル等の溶媒を介し混合して、その混合液をドクターブレード法等の適宜な方式で支持基材上に展開する方式、配合成分をカレンダーや押出し機等を介してフィルム状に成形する方式などの適宜な方式で成膜することにより行うことができる。

【0021】なお粘着層の形成に際しては、熱分解の促進等を目的に解重合性ポリマーに対して例えば硫酸鉄や 亜硝酸ナトリウム、重金属イオンやハイドロキノン、リ ノレイン酸やアスコルビン酸、システイン等の熱分解促 5

進剤、またヒドラジド基含有モノマー・イソシアネート 基含有モノマー共重合体等のランダム分解性ポリマーに 対して一般式: H2NCON=NCONH2で表されるア ゾジカルボンアミドなどの熱分解促進剤を配合すること もできる。

【0022】前記において、粘着層の単層シートからなる加熱消失性粘着シートは、前記のカレンダー式等による成膜方式に加えて、前記の展開方式においてもその支持基材に、シリコーン系ポリマー等からなる剥離コートを設けたセパレータを用いて分離可能とすることで得ることができる。粘着層の厚さは、使用目的に応じて $1\,\mathrm{mm}$ 以上とすることもできるが、一般には $1\sim500\,\mu\mathrm{m}$ 、就中 $5\sim300\,\mu\mathrm{m}$ 、特に $10\sim150\,\mu\mathrm{m}$ とされる。

【0023】一方、支持基材に粘着層を付設した複層シートからなる加熱消失性粘着シートとする場合、粘着層は支持基材の片面又は両面に設けることができる。またその支持基材には、700℃以下かつ30分間以下の加熱処理による残渣が5重量%以下となる消失性を示すもの、あるいはかかる特性を示さないものなどの適宜なものを用いうる。

【0024】前者の場合には、支持基材がそれに設けた 粘着層と同様の加熱消失性を示すことより、支持基材を 含む全体が加熱により消失する粘着シートが得られる。 低温短時間の消失性などの点より好ましい支持基材は、 熱分解温度が150~600℃、就中200~500 ℃、特に250~400℃であり、かかる加熱温度によ る30分間以下、就中3~20分間、特に5~15分間 の加熱時間で、残渣が5重量%以下、就中3重量%以 下、特に2重量%以下となる消失性を示すものである。

【0025】前記の加熱消失性を示す支持基材は、上記した粘着層のベースポリマーとして例示したポリマーに、必要に応じ可塑剤や軟化剤などを配合して常温での剪断弾性率が108dyne/cm²以上となるように調製したものを適宜な方式で成膜処理することにより得ることができる。前記の剪断弾性率を達成する点よりポリマーの好ましい重量平均分子量は、200万以上、就中500万以上、特に800万以上である。加熱消失性を示す支持基材には、必要に応じ熱分解促進剤を配合することができる。

【0026】一方、支持基材の加熱消失を目的としない場合には、例えばポリエステルやポリイミド、(芳香族)ポリアミドやポリスルホン、ポリエーテルスルホンやポリアミドイミドの如き樹脂類、フッ素ゴムやシリコーンゴムの如きゴム系ポリマー類等からなるフィルムやシート、アクリル繊維等の焼成炭化繊維(炭化繊維ないしカーボン繊維)や石英ないしその他のガラス繊維、溶融シリカ繊維やセラミック繊維、アラミド繊維やセルロース繊維等からなる織布や不織布などの、耐熱性や強靱性等の適宜な特性を有するものを支持基材に用いることができる。

6

【0027】加熱消失しない支持基材を用いた粘着シートは、被着体を溶融処理する前にその支持基材が剥離除去される。その場合、支持基材と共に粘着層も除去されると考えられるが、本発明にては粘着層が加熱消失性であることより、支持基材と一体的な粘着層の除去は目的とせず、被着体上に粘着層が残存することは何の支障もない。かかる被着体上に残存した粘着層は、被着体と共に溶融処理に供することで加熱消失させることができる。なお支持基材の厚さは、使用目的に応じて5 $^{\rm mm}$ 以上とすることもできるが、一般には10 $^{\rm \mu m}$ ~1 $^{\rm mm}$ 、就中20~800 $^{\rm \mu m}$ 、特に30~500 $^{\rm \mu m}$ とされる。

【0028】本発明の加熱消失性粘着シートは、例えばガラスや金属等の如く溶融による再生が可能な材料からなる物品のリサイクルを目的とする場合などのように、再利用を目的とする物品の接着処理などに好ましく用いることができる。なお上記したブラウン管の防爆処理では、通例450~550℃に金属ベルトを加熱して焼嵌めされるが、加熱時間が短時間であるため粘着シートが加熱消失することはない。

#### [0029]

20

#### 【実施例】実施例1

重量平均分子量600万のポリメタクリル酸ブチル100部(重量部、以下同じ)とジオクチルフタレート10部を含むトルエン溶液をライナー(セパレータ)上に塗工し、オーブン内で乾燥させて得た、常温での剪断弾性率 $3\times10^{10}$ dyne/cm²、厚さ75 $\mu$ mのフィルム上に、常温での剪断弾性率 $4\times10^{5}$ dyne/cm²、厚さ25 $\mu$ mのポリブテン系粘着層を付設して加熱消失性粘着シートを得た。なお前記のポリブテン系粘着層は、重量平均分子量110万のポリイソブチレンをトルエンに溶解させてそれをライナー上に塗工し、オーブン内で乾燥させたものを移着したものである。

#### 【0030】実施例2

重量平均分子量800万のポリメチレンマロン酸ジエチル100部とジブチルフタレート20部を含むトルエン溶液を用いて実施例1に準じ常温での剪断弾性率が6×10 $^{10}$ dyne/cm $^{2}$ のフィルムを得、その上に常温での剪断弾性率が2×10 $^{5}$ dyne/cm $^{2}$ のポリメタクリル酸ラウリル系粘着層を付設して加熱消失性粘着シートを得た。なお前記の粘着層は、メタクリル酸ラウリル98部とアクリル酸2部からなる共重合体(重量平均分子量90万)を用いて実施例1に準じ形成したものである。

### 【0031】実施例3

重量平均分子量1000万のポリ $\alpha$ -メチレンスチレン100部とジオクチルフタレート15部を含むトルエン溶液を用いて実施例1に準じ常温での剪断弾性率が $2\times10^{11}$ dyne/cm $^2$ のフィルムを得、その上に常温での剪断弾性率が $8\times10^{5}$ dyne/cm $^2$ のポリメタクリル酸ラウリル系粘着層を付設して加熱消失性粘着シートを得た。なお前記の粘着層は、メタクリル酸ラウリル80部とメ

タクリル酸メチル20部からなる共重合体(重量平均分子量120万)を用いて実施例1に準じ形成したものである。

#### 【0032】比較例1

重量平均分子量1000万のポリエステルからなる厚さ $75\mu$ mのフィルムに、天然ゴム100部とロジン系粘着付与樹脂100部を配合してなる厚さ $25\mu$ mのゴム系粘着層を設けて、粘着シートを得た。

#### 【0033】比較例2

アクリル酸プチル95部とアクリル酸5部の共重合体 (重量平均分子量100万)100部にロジン系粘着付 与樹脂 2 0 部を配合したトルエン溶液をライナー上に塗 工し、オープン内で乾燥させて、厚さ 5 0 μmのアクリ ル系粘着層を設けて基材レスタイプの粘着シートを得 た。

#### 【0034】評価試験

実施例、比較例で得た粘着シートより1gの試料を採取し、それをアルミニウム製のシャーレに入れて400℃で15分間加熱後、残渣の発生量を測定し、その初期重量に対する残存率を調べた。なお比較例2では、粘着層のみを試料とした。

【0035】前記の結果を次表に示した。

	実施例 1	実施例 2	実施例3	比較例1	比較例2
残存率(%)	1. 2	0. 8	2. 4	8 4	6 0

フロントページの続き

(72)発明者 松岡 直樹

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(72)発明者 奥野 敏光

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(72) 発明者 田巻 和洲

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72)発明者 永田 俊夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内